

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-066034  
(43)Date of publication of application : 10.03.1995

22264 U.S. PTO  
10/772082  
020404



(51)Int.Cl. H01F 10/14  
C23C 18/50  
G11B 5/147  
G11B 5/66  
H01F 41/26

(21)Application number : 05-211813

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.08.1993

(72)Inventor : SAKAWA MORIKAZU  
SHIMIZU TOMOYUKI  
IIZUKA TATSUYA

## (54) SOFT MAGNETIC MATERIAL FILM AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a soft magnetic material film made of NiFeP having low coercive force and favorable characteristics as a soft magnetic material and a method to uniformly and stably manufacture the film by electroless plating.

CONSTITUTION: A soft magnetic material film consisting of NiFeP, characterized in that the Ni content is 70-85 weight% and the value of the Fe/P (weight ratio) is 8-1, is obtained by treating the film in an electroless plating bath consisting of metal ions with nickel and iron as main components, as well as a water solution containing a PH adjusting agent, and containing 0.2-0.5mol/L of ammonium sulfate as a PH buffer 0.5-1mol/L of citrate as a complexing agent for the metal ions, and 0.005-0.03mol/L of sodium hypophosphite as a reducing agent for the metal ions.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-66034

(43)公開日 平成7年(1995)3月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 10/14				
C 23 C 18/50				
G 11 B 5/147	7303-5D			
5/66	9196-5D			
H 01 F 41/26				

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

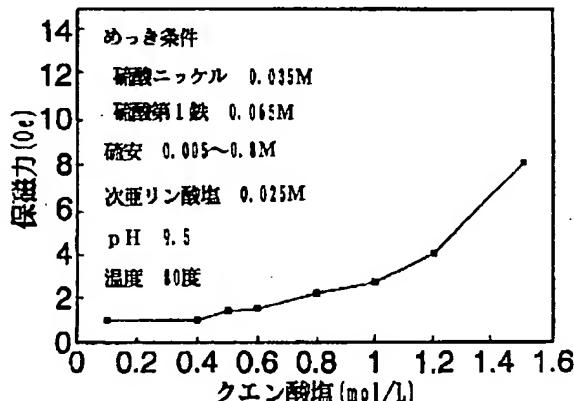
(21)出願番号	特願平5-211813	(71)出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日	平成5年(1993)8月26日	(72)発明者	坂輪 盛一 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	清水 朝幸 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	飯塚 達也 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 軟磁性材料膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 保磁力が低く軟磁性材料として良好な特性を有するNiFePからなる軟磁性材料膜とこの膜を無電解めっきによって均一に安定して製造する方法を提供する。

【構成】 ニッケル及び鉄を主成分とする金属イオン、並びにpH調整剤を含む水溶液からなり、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを0.2～0.5mol/L、前記金属イオンの錯化剤としてクエン酸塩を0.5～1mol/L及び金属イオンの還元剤として次亜リン酸塩を0.005～0.03mol/Lを含む無電解めっき浴によって処理することによって、Ni含有量が70～85重量%で、Fe/P(重量比)の値が8～15であることを特徴するNiFePからなる軟磁性材料膜を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni、Fe及びPからなり、Niの含有量が70重量%～85重量%で、Fe/P(重量比)の値が8～15であることを特徴とする軟磁性材料膜。

【請求項2】 X線回折によるNiFe(111)面におけるロッキングカーブの半値幅が15度以下であることを特徴とする請求項1記載の軟磁性材料膜。

【請求項3】 ニッケル及び鉄を主成分とする金属イオン、並びにpH調整剤を含む水溶液からなり、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを0.2～0.5mol/L、前記金属イオンの錯化剤としてクエン酸塩を0.5～1mol/L及び金属イオンの還元剤として次亜リン酸塩を0.005～0.03mol/Lを含む無電解めっき浴中で基材を処理して、基材の表面に請求項1記載の軟磁性材料膜を製造する方法。  
10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気ヘッド材料、センサー材料、磁気シールド材料、または垂直磁気記録媒体の下地層等に使用される軟磁性材料膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば磁気記録の分野では、従来の面内記録方式に比べ高記録密度に有利な垂直磁気記録方式が提案されており、近年この垂直磁気記録媒体の実用化が活発に行われている。

【0003】 垂直磁気記録媒体としては、記録特性の観点から垂直記録層の下地層として、透磁率の高い軟磁性層をもつ二層膜構造が最も有利とされている。この軟磁性層の特性として、高透磁率、低保磁力が要求されるが、工業的に安価に大量生産できることが必要である。従来このような軟磁性層はパーマロイ膜が一般的に広く用いられており、スパッタリングや電気めっきにより成膜されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】 しかしながら、パーマロイ膜の場合、記録特性や耐外部磁場性の観点から、数μmの厚さの膜を成膜する必要があり、スパッタリング法は不向きである。パーマロイ膜をめっき法によって成膜する方法として電気めっき法と無電解めっき法があるが、電気めっき法によって成膜する場合には成膜速度は大きいが、電極を対向させる必要があり工業的に考えるとめっき浴あたりの処理数が少なくなり、生産効率が低いという問題があった。また電流密度のムラによる組成分布が生じ、結果的に磁気特性に分布が生じるという問題があった。無電解めっき法による軟磁性材料膜の組成に関しては、NiFeP、CoP及びCoBなどについて検討されているが、現状の段階で知られている組成及びその製造方法では、組成の制御やそれにともなう良好な磁気特性を得る条件範囲が非常に狭く、また連続めっきする際のめっき浴の安定

性に問題があり、良好な磁気特性とめっき浴安定性(以下、浴安定性と言う)を両立させる浴組成ができないという問題があった。

【0005】 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、軟磁性材料薄膜の組成とその製造方法について検討し、良好な軟磁性材料膜組成とこの膜を連続的に安定して成膜する時に必要な浴安定性が良好な無電解めっき浴で処理する製造方法を見いだすことができ、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目的は良好な軟磁気特性を示す軟磁性材料膜とこの軟磁性材料膜を安定に安価に製造することができる無電解めっきによる製造方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の軟磁性材料膜は、Ni、Fe及びPからなり、そのNi含有量が70～85重量%で、Fe/P(重量比)(以下、Fe/Pで表す)の値が8～15であることを特徴とするものである。また、本発明の軟磁性材料膜は、X線回折によるNiFe(111)面におけるロッキングカーブの半値幅が15度以下である前記組成を有するものが特に好ましい。さらに、本発明の軟磁性材料膜の製造方法は、ニッケル及び鉄を主成分とする金属イオン、並びにpH調整剤を含む調整剤からなり、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを0.2～0.5mol/L、前記金属イオンの錯化剤としてクエン酸塩を0.5～1mol/L及び金属イオンの還元剤として次亜リン酸塩を0.005～0.03mol/Lを含む無電解めっき浴中で基材を処理して、基材の表面に請求項1記載の軟磁性材料膜を製造することを特徴とするものである。

## 【0007】

【作用】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0008】 本発明の軟磁性材料膜は、Ni、Fe及びPからなり、通常これらの合金である。ここでいう合金は、少なくとも前記原子の二種以上の化合物及び/又は少なくとも前記原子の二種以上の固溶体、もしくは前記化合物及び/又は固溶体と前記原子の一種以上との混合物からなるものを言う。

【0009】 本発明の軟磁性材料膜の磁気特性は、その保磁力が50e以下、好ましくは40e以下のものである。Ni含有量が変化するとその保磁力が変化し、70重量%未満の組成のもの、及び85重量%を越える組成のものは50eより大きな保磁力を有し、好ましくない。

【0010】 また、Ni含有量が70～85重量%の組成であっても、Fe/Pの値が大きすぎたり小さすぎたりすると保磁力は大きくなり好ましくなく、8～15の範囲であれば50e以下の良好な軟磁気特性を示す。Fe/Pが8より小さくなる、すなわちP(リン)の占める割合が増加すると膜中にとりこまれたリンは非磁性のリン化合物として磁壁をトラップし、保磁力を増加させるような作用を及ぼす。従って、良好な軟磁気特性を得るために

は膜中に含まれるリンをできるだけ低減するのが好ましい。P含有量が非常に小さくなつてもFe/Pは増加するが、次亜リン酸塩を還元剤として無電解めっきを行う場合、工業的に適正な析出速度が必要とされるので、1重量%以下にすることは好ましくない。

【0011】上記本発明の組成を有するNi、Fe、Pからなる軟磁性材料膜の構造と磁気特性を検討した結果、NiFe(111)面の配向性を示すロッキングカーブから優れた磁気特性を有する構造のものをX線回折の半値幅で特定することができることがわかった。即ち前記本発明のNi、Fe、Pからなる軟磁性材料膜の場合、回折によるNiFe(111)面におけるロッキングカーブの半値幅が15度以下のものが良好な磁気特性を示す。ロッキングカーブの半値幅は小さい程よいが、実際に得られるものは最低でも1度程度である。

【0012】リンの含有量と本発明の軟磁性材料膜の構造との関係は一般に次のように考えられてている。即ち、膜中に含まれるリン含有量が増すにつれて、構造がアモルファスライクになる。膜中にとりこまれたリンは非磁性のリン化合物として磁壁をトラップし、軟磁気特性を低下させるような作用を及ぼす。従って、良好な軟磁気特性を得るために膜中に含まれるリン含有量をできるだけ低減するのが好ましい。またこのような結晶配向性の強い膜は再加熱をほどこしてもアモルファスのように結晶化して構造が変化する事がないので、熱に対する磁気特性安定性に優れている。

【0013】リンの含有量はめっき浴中の次亜リン酸塩の濃度によって変化するが、軟磁性材料膜の結晶構造に影響を及ぼす。次亜リン酸塩を還元剤として用いた無電解めっきにより得られたNiFeP軟磁性材料膜について、次亜リン酸濃度を変化させて得た膜のX線回折パターンを図1に示す。次亜リン酸濃度が低いほどfcc構造NiFe(111)の回折ピークがシャープになっていて、強い結晶配向性を有している。

【0014】次に、X線回折測定において、NiFe(111)面のピーク角度(20)に検出器を固定して、試料に対する入射角をスキャン測定し、試料膜厚方向における結晶配向度の情報を含むロッキング曲線を測定した。例えば、マックサイエンス社製XMP-18 X線回折装置を使い、CuK $\alpha$ ターゲットで50KV, 50mAの条件で測定して得られたロッキング曲線の半値幅と保磁力との関係を図2に示す。配向性が大きいほど、軟磁気特性が良好であることがわかる。

【0015】次に本発明の軟磁性材料膜の製造方法について説明する。本発明の軟磁性材料膜の製造方法は、ニッケル及び鉄を主成分とする金属イオン、並びにpH調整剤を含む水溶液からなり、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを0.2~0.5mol/L、前記金属イオンの錯化剤としてクエン酸塩を0.5~1mol/L及び金属イオンの還元剤として次亜リン酸塩を0.005~0.03mol/Lを含む無

電解めっき浴中で、基材を処理して基材表面に前記組成、すなわちNi含有量が70~85重量%、Fe/Pが8~15の軟磁性材料膜を製造する方法である。

【0016】本発明の製造方法において、軟磁性材料膜の組成、安定しためっき浴及び生産性(析出速度)を得る上で最も重要であるのがめっき浴の組成である。基本となるめっき浴の構成成分は以下のとおりである。

(めっき浴の構成成分)

- ・金属イオン：硫酸ニッケル・硫酸第一鉄
- ・錯化剤：クエン酸ナトリウム
- ・緩衝剤：硫酸アンモニウム
- ・還元剤：次亜リン酸ナトリウム
- ・pH調整剤：水酸化ナトリウム・アンモニア

【0017】上記各成分の限定理由を以下に説明する。

図3はpH緩衝剤である硫酸アンモニウム濃度と析出レートの関係をみたものである。硫酸アンモニウム濃度が0.2mol/Lより小さくなると析出レートが小さくなる。硫酸アンモニウムはアンミン基として金属イオンに配位するので緩衝剤と同時に錯化剤としての作用がある。析出レートが減少するのはアンミン基の配位分が減少し、還元困難型の金属錯体に変化しているためと考えられる。また硫酸アンモニウム濃度が0.5mol/Lよりも大きくなると金属が沈澱しやすくなるので好ましくない。従って硫酸アンモニウム濃度は0.2~0.5mol/Lで行うことが好ましい。また高温アルカリ下ではアンモニアとして蒸発するので、浴中のアンモニアイオン(もしくはアンミン基)濃度をアンモニア水を添加することにより一定に保つ必要がある。このアンモニア水の添加はpH下降を抑制する効果もある。

【0018】クエン酸塩の濃度は、めっき操作中の浴安定性に影響を及ぼす。クエン酸濃度が0.5mol/Lより小さいと酸化鉄の沈澱を生じ浴安定性がよくない。0.5mol/L以上でめっきを行えば連続めっき時においても良好な浴安定性を示す。

【0019】同時に、クエン酸塩濃度は保磁力にも影響を及ぼし、図4に示すようにクエン酸濃度が大きくなるにつれて保磁力は増加する。保磁力50e以下の軟磁気特性を有するためには1.2mol/L以下が好ましく、さらに40e以下の軟磁気特性を有するためには1mol/L以下が好ましい。従って浴安定性と磁気特性の観点からクエン酸塩の濃度は0.5~1.0mol/L、さらに好ましくは0.6~0.8mol/Lがよい。

【0020】次亜リン酸塩の濃度は析出レート及び得られためっき膜の保磁力に影響を及ぼす。析出レートと軟磁気特性の観点から次亜リン酸塩濃度は0.005~0.03mol/L、できれば0.015~0.025mol/Lが好ましい。次亜リン酸塩濃度が0.005mol/L未満であると析出速度が遅く好ましくなく、また0.03mol/Lより大きいと軟磁気特性が不良となり好ましくない。またそれとともに、本めっき浴で無電解めっきを行なうと、結晶配向性

の強い膜が得られるので再加熱をどこしても、アモルファス構造の場合のように結晶化して構造が変化することがないので、熱に対する磁気特性安定性に優れています。

【0021】次に、本発明の実施例の一例について具体的に説明する。

【実施例1～5、比較例1～5】約5000ÅのNiPの無電解めっき膜を形成したアルミ基板(直径48mmφ×厚

さ0.508mm)を基材として、表1の実施例1～5及び表2の比較例1～5に示すめっき浴中に浸漬し、同じく表1及び表2に示す条件で無電解めっき処理した。このようにして約5μmの軟磁性材料膜が得られた。これらの膜の特性と浴安定性を表1及び表2に示した。

【0022】

【表1】

条件 *3 (濃度: mol/L)	実施例					
	1	2	3	4	5	
め つ き 浴 組 成	硫酸ニッケル	0.050	0.035	0.030	0.025	0.020
	硫酸第1鉄	0.050	0.065	0.070	0.075	0.080
	クエン酸ナトリウム	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	硫酸アンモニウム	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	ほう酸	—	—	—	—	—
	次亜リン酸ナトリウム	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
膜 の 物 性	Ni含有量 *1	83.0	80.3	78.0	75.0	71.0
	Fe/P(重量比)	13.1	10.8	9.5	14.4	12.2
	P含有量 *1	1.2	1.7	2.1	1.6	2.2
	保磁力(0e)	2.8	1.5	2.6	3.2	3.3
	半値幅(度) *2	9.5	7.2	10.2	12.5	14.2
	浴安定性	○	○	○	○	○

\*1: 重量%で示す。

\*2: NiFe(111)のX線回折によるロッキングカーブの半値幅

\*3: めっき浴による処理条件はいずれも、pH 9.5、温度 80 °Cである。

【0023】

【表2】

条件 *3 (濃度: mol/L)	比較例					
	1	2	3	4	5	
め つ き 浴 組 成	硫酸ニッケル	0.067	0.017	0.035	0.050	0.050
	硫酸第1鉄	0.033	0.083	0.065	0.050	0.050
	クエン酸ナトリウム	0.70	0.70	0.70	0.70	0.40
	硫酸アンモニウム	0.35	0.35	0.35	—	0.35
	ほう酸	—	—	—	0.35	—
	次亜リン酸ナトリウム	0.025	0.025	0.050	0.025	0.025
膜 の 物 性	Ni含有量 *1	88.5	67.1	81.3	82.5	82.6
	Fe/P (重量比)	6.5	21.2	4.9	14.0	16.4
	P 含有量 *1	1.5	1.5	3.1	3.5	1.0
	保磁力 (Oe)	16.2	6.5	7.8	10.0	1.0
	半値幅 (度) *2	27.0	19.0	20.4	24.5	8.4
	浴安定性	○	○	○	沈殿	沈殿

\*1; 重量%で示す。

\*2; NiFe(111) のX線回折によるロッキングカーブの半値幅

\*3; めっき浴による処理条件はいずれも、pH 9.5、温度 80 °Cである。

【0024】実施例1～5では良好な軟磁気特性を示しており、かつ浴安定性も良好であった。これに対し、比較例1ではFe/Pが小さすぎ、比較例2ではFe/Pが大きすぎ、いずれも保磁力が大きく軟磁気特性が良好でなかった。比較例3は次亜リン酸塩を多くして行ったものであるが、やはり保磁力が大きく軟磁気特性が実施例に比べてよくない。これは膜中のP(リン)の含有量が大きいためである。比較例4は緩衝剤として硫酸アンモニウムのかわりにほう酸を用いたものであるが、軟磁気特性及び浴安定性ともに良好でない。これはほう酸に比べ、硫酸アンモニウムが錯化剤として安定性及び磁気

特性に有効であることを示している。比較例5はクエン酸塩が少ないためめっき浴が分解しないものの、酸化鉄の沈殿がみられ浴安定性が不良であった。実施例1～5で得られたそれぞれの軟磁性材料膜の上に、スパッタリング法によって0.1μmの厚さのCoCr<sub>17</sub>Ta<sub>5</sub>の垂直磁気記録層、カーボン保護層を形成したところ、いずれも磁気記録密度が高く、良好な磁気記録特性を示す垂直磁気記録媒体を作製することができた。これに反して、比較例1～5で得られたそれぞれの軟磁性材料膜の上に、実施例の場合と同様の工程で垂直磁気記録媒体を作製したが、それらの磁気記録特性は実施例に比較して

劣るものであった。

【0025】

【発明の効果】本発明により、保磁力が小さい良好な軟磁性特性を有する軟磁性材料膜を得ることができ、また再現性がよく、安定して量産可能な無電解めっき浴による製造方法を提供することが可能となった。また、この軟磁性材料膜は磁気ヘッド材料、磁気記録媒体、センサー材料やこれらの磁気材料のシールド材料、例えばハードディスクドライブケースなどに有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

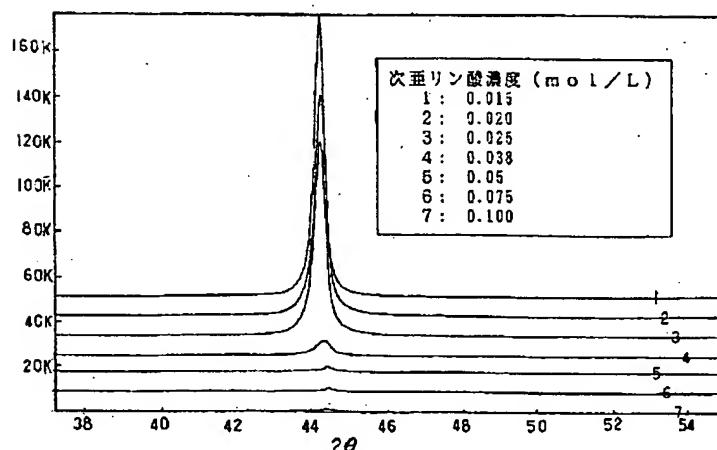
【図1】 本発明の方法によって得られた軟磁性材料膜のX線回折パターンを示す。

【図2】 ロッキングカーブの半値幅と保磁力の関係を示す図である。

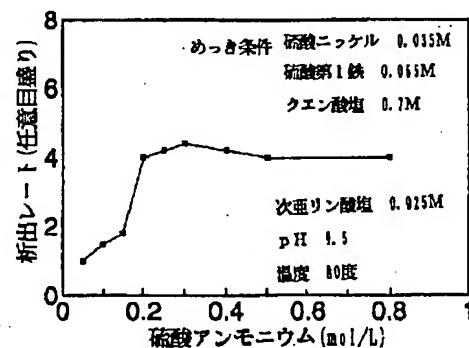
【図3】 本発明の方法における硫酸アンモニウムの濃度と析出レートを示す図である。

【図4】 本発明の方法におけるクエン酸塩の濃度と保磁力の関係を示す図である。

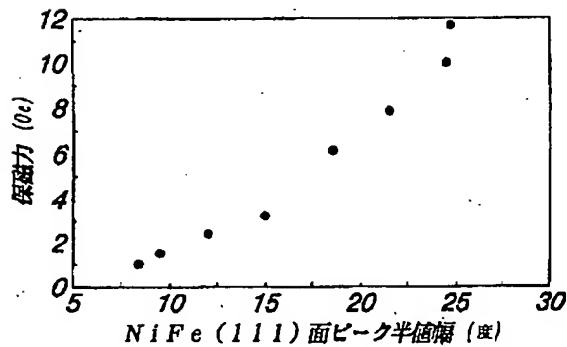
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

